

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-242980
 (43)Date of publication of application : 29.08.2003

(51)Int.Cl.

H01M 4/60
 C08F 20/36
 C08F 26/06
 H01M 4/02
 H01M 6/16
 H01M 10/40

(21)Application number : 2002-040294

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 18.02.2002

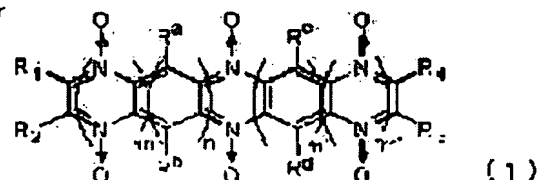
(72)Inventor : MORIOKA YUKIKO
 SUGURO MASAHIRO
 NAKAHARA KENTARO
 IRIYAMA JIRO
 IWASA SHIGEYUKI
 SATO MASA HARU

(54) ELECTRODE ACTIVE MATERIAL, ELECTRODE AND BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a battery that has a high capacity density and is superior in stability.

SOLUTION: An electrode which contains, as an electrode active material, an oligomer or polymer compound having a diazine N,N'-dioxide structure as expressed by the formula (1) for the side chain is used. In the formula, n, m, n', and m' express each independently an integer of 0 or more, and the order of condensation of the diazine ring and benzene ring may be alternate or random. Out of the substitutional group R1, R2, R3, R4, Ra, Rb, Rc and Rd, one expresses a part of the principal chain or side chain of the oligomer or polymer and the remaining substitutional groups express each independently hydrogen atom, halogen atom, or a specific group. Provided that, when n is 2 or more, Ra on each benzene ring is not necessarily the same, and similarly, Rb on each benzene ring is not necessarily the same. When n' is 2 or more, Rc on each benzene ring is not necessarily the same and similarly, Rd on each benzene ring is not necessarily the same. These substitutional groups may be forming a ring structure among themselves.



(1)

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.01.2005
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
 [Date of final disposal for application]
 [Patent number]
 [Date of registration]
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-242980

(P 2 0 0 3 - 2 4 2 9 8 0 A)

(43) 公開日 平成15年8月29日 (2003.8.29)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
H01M 4/60		H01M 4/60	4J100
C08F 20/36		C08F 20/36	5H024
26/06		26/06	5H029
H01M 4/02		H01M 4/02	C 5H050
			D
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全12頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2002-40294 (P 2002-40294)

(22) 出願日 平成14年2月18日 (2002.2.18)

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 森岡 由紀子

東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72) 発明者 須黒 雅博

東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株式会社内

(74) 代理人 100110928

弁理士 速水 進治

最終頁に続く

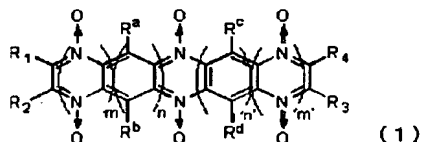
(54) 【発明の名称】 電極活物質、電極および電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 容量密度が高く、かつ安定性に優れた電池を提供する。

【解決手段】 電極活物質として、下記一般式 (1) で示されるジアジンN, N'-ジオキサイド構造を側鎖に有するオリゴマー又はポリマー化合物を含有する電極を用いる。

【化11】



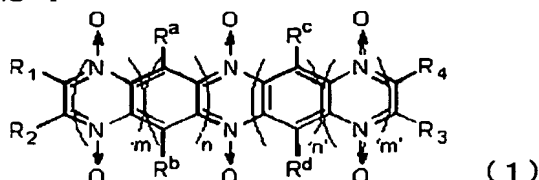
〔式中、n、m、n'及びm'はそれぞれ独立に0以上の整数を示し、ジアジン環とベンゼン環との縮合の順序は交互であってもランダムであってもよい。また、置換基R₁、R₂、R₃、R₄、R^a、R^b、R^c及びR^dのうち、一つはオリゴマー又はポリマーの主鎖あるいは側鎖の一部を示し、残りの置換基はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、又は特定の基を示す。ただし、nが2以上の場合、各々のベンゼン環上のR^aは必ずしも同一である

る必要はなく、同様に各々のベンゼン環上のR^bは必ずしも同一である必要はない。また、n'が2以上の場合、各々のベンゼン環上のR^cは必ずしも同一である必要はなく、同様に各々のベンゼン環上のR^dは必ずしも同一である必要はない。またこれらの置換基は、置換基同士で環構造を形成していてもよい。〕

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 オリゴマー又はポリマーを含む電極活物質であって、前記オリゴマー又はポリマーの構成単位が、ジアジンN、N'-ジオキサイド構造を有する下記一般式(1)で示される化合物の置換基R₁、R₂、R₃、R₄、R'^a、R'^b、R'^c及びR'^dのうち一つの置換基に代えて一つの結合手を持つ一価基を少なくとも一つ含むことを特徴とする電極活物質。

【化 1】



〔式中、n、m、n'及びm'はそれぞれ独立に0以上の整数を示す。また、ジアジン環とベンゼン環との縮合の順序は交互であってもランダムであってもよい。また、置換基R₁、R₂、R₃、R₄、R'^a、R'^b、R'^c及びR'^dのうち、一つは前記結合手を示し、残りの置換基はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、カルボキシル基、置換もしくは非置換のアルキル基、置換もしくは非置換のアルケニル基、置換もしくは非置換のシクロアルキル基、置換もしくは非置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族複素環基、置換もしくは非置換のアラルキル基、置換もしくは非置換のアミノ基、置換もしくは非置換のアルコキシ基、置換もしくは非置換のアリールオキシ基、置換もしくは非置換のアルコキシカルボニル基、置換もしくは非置換のアリールオキシカルボニル基、置換もしくは非置換のアシル基、または置換もしくは非置換のアシルオキシ基を示す。ただし、nが2以上の場合、各々のベンゼン環上のR'^aは必ずしも同一である必要はなく、同様に各々のベンゼン環上のR'^bは必ずしも同一である必要はない。また、n'が2以上の場合、各々のベンゼン環上のR'^cは必ずしも同一である必要はなく、同様に各々のベンゼン環上のR'^dは必ずしも同一である必要はない。また、これらの置換基は、その一個以上の原子が硫黄原子、ケイ素原子、リン原子、またはホウ素原子で置換されていてもよく、また置換基同士で環構造を形成していてもよい。〕

【請求項 2】 請求項 1 記載のジアジンN、N'-ジオキサイド構造を有するオリゴマー又はポリマー化合物を、電極反応の少なくとも放電反応において反応出発物、生成物または中間生成物として含有することを特徴とする電極。

【請求項 3】 請求項 2 記載の電極を、正極または負極の少なくとも一方の電極として有することを特徴とする電池。

【請求項 4】 請求項 2 記載の電極を、正極として有することを特徴とする電池。

【請求項 5】 請求項 2 記載の電極を、正極または負極の少なくとも一方の電極として有することを特徴とする二次電池。

【請求項 6】 請求項 2 記載の電極を、正極として有することを特徴とする二次電池。

【請求項 7】 請求項 2 記載の電極を、正極または負極の少なくとも一方の電極として有することを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 8】 請求項 2 記載の電極を、正極として有することを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電極活物質、電極および電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 電池は、正極および負極で起きる酸化還元反応を利用して化学エネルギーを電気エネルギーへと変換して取り出したり、または電気エネルギーを化学エネルギーへと変換して貯蔵するものであり、各種の装置において電源として利用されている。

【0003】 近年、携帯電子機器の急速な普及に伴い、容量密度が高い電池に対する要求が高まっている。そして、この要求に応えるために、単位電荷当たりの質量が小さいアルカリ金属イオンを用いた電池が開発されている。これらの中でも、特にリチウムイオンを用いる電池が、安定性に優れた大容量電池として種々の携帯機器に利用されている。このようなリチウムイオン電池は、正極および負極の活物質として、それぞれリチウム含有重金属酸化物および炭素材料電極をそれぞれ用いており、これらの活物質に対するリチウムイオンの挿入反応および脱離反応を利用して充放電を行っている。

【0004】 しかしながら、このようなリチウムイオン電池は、特に正極の活物質として比重の高い重金属化合物を利用しているため、単位質量あたりの電池容量が充分ではなく、容量密度が高い電池として機能することができないという課題があった。

【0005】 そこで、より軽量の電極材料を用いて大容量電池を開発しようとする試みが検討されてきた。例えば、米国特許第4,833,048号明細書および日本国特許第2,715,778号公報には、ジスルフィド結合を有する有機化合物を正極の活物質として用いることにより、当該ジスルフィド結合の生成および解離に基づく電気化学的な酸化還元反応を利用する電池が開示されている。

【0006】 しかしながら、この電池は、硫黄や炭素等のような低質量の元素からなる有機化合物を電極材料として用いているので、高容量密度の電池を構成するという点においては一応の効果が得られるものの、解離したジスルフィド結合の再結合効率が小さく、充放電の安定性が不充分であるという課題を有していた。

【0007】 また、有機化合物を活物質として利用する

10

20

30

40

50

電池として、導電性高分子を電極材料に用いた電池が提案されている。この電池は、導電性高分子に対する電解質イオンのドーブ反応および脱ドーブ反応により充放電を行うものである。なお、ここで述べるドーブ反応とは、導電性高分子の電気化学的な酸化還元反応によって生じる荷電ソリトンやポーラロン等のエキシトンを対イオンによって安定化させる反応と定義され、一方、脱ドーブ反応とは、ドーブ反応の逆反応、すなわち、対イオンによって安定化されたエキシトンを電気化学的に酸化または還元する反応と定義される。

【0008】米国特許第4,442,187号明細書には、このような導電性高分子を正極または負極とする電池が開示されている。この電池は、導電性高分子が炭素や窒素等の低質量の元素から構成されているため、高容量密度の電池として開発が期待された。

【0009】しかしながら、導電性高分子には、一般的に、電気化学的な酸化還元反応により生じるエキシトンが、 π 電子共役系の広い範囲にわたって非局在化し、それらが相互作用するという性質があるため、発生するエキシトンの濃度にも限界が生じ、結果、電池の容量が制限されるという課題を有していた。したがって、このような導電性高分子を電極材料とする電池では、電池の高容量密度化という点において依然として不充分であった。

【0010】

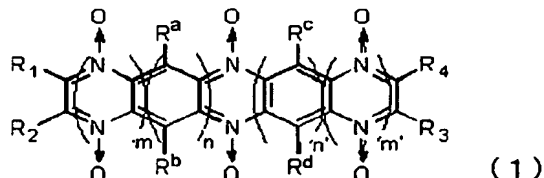
【発明が解決しようとする課題】上記の事情に鑑み、本発明は、エネルギー密度が高く、かつ充放電の安定性に優れた電池、及びこのような電池の形成に好適な電極を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する本発明によれば、オリゴマー又はポリマーを含む電極活物質であって、前記オリゴマー又はポリマーの構成単位が、ジアジンN, N'-ジオキサイド構造を有する下記一般式(1)で示される化合物の置換基 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R^a 、 R^b 、 R^c 及び R^d のうち一つの置換基に代えて一つの結合手を持つ一価基を少なくとも一つ含むことを特徴とする電極活物質が提供される。

【0012】

【化2】



【0013】上記一般式(1)中、 n 、 m 、 n' 及び m' はそれぞれ独立に0以上の整数を示す。また、ジアジン環とベンゼン環との縮合の順序は交互であってもランダムであってもよい。また、置換基 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R^a 、 R^b 、 R^c 及び R^d のうち、一つは上記結合手を示

し、残りの置換基はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、カルボキシル基、置換もしくは非置換のアルキル基、置換もしくは非置換のアルケニル基、置換もしくは非置換のシクロアルキル基、置換もしくは非置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族複素環基、置換もしくは非置換のアラルキル基、置換もしくは非置換のアミノ基、置換もしくは非置換のアルコキシ基、置換もしくは非置換のアリールオキシ基、置換もしくは非置換のアルコキシカルボニル基、置換もしくは非置換のアリールオキシカルボニル基、置換もしくは非置換のアシル基、または置換もしくは非置換のアシルオキシ基を示す。ただし、 n が2以上の場合、各々のベンゼン環上の R^a は必ずしも同一である必要はなく、同様に各々のベンゼン環上の R^b は必ずしも同一である必要はない。また、 n' が2以上の場合、各々のベンゼン環上の R^c は必ずしも同一である必要はなく、同様に各々のベンゼン環上の R^d は必ずしも同一である必要はない。また、これらの置換基は、その一個以上の原子が硫黄原子、ケイ素原子、リン原子、またはホウ素原子で置換されていてもよく、また置換基同士で環構造を形成していてもよい。

【0014】本明細書におけるオリゴマー又はポリマーは、電解液に不溶であり、かつ形体を維持できる程度の分子量を有する重合体が好ましい。オリゴマーは例えば分子量200~1000程度、ポリマーは例えば1000~500000程度である。

【0015】また本発明によれば、オリゴマー又はポリマーを含む電極活物質であって、上記オリゴマー又はポリマーが、ジアジンN, N'-ジオキサイド構造を有する上記一般式(1)で示される化合物の置換基 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R^a 、 R^b 、 R^c 及び R^d のうち一つの置換基に代えて一つの結合手を持つ一価基を少なくとも一つ含むモノマーを重合させてなることを特徴とする電極活物質が提供される。

【0016】また本発明によれば、上記のジアジンN, N'-ジオキサイド構造を有するオリゴマー又はポリマー化合物を、電極反応の少なくとも放電反応において反応出発物、生成物または中間生成物として含有することを特徴とする電極が提供される。

【0017】また本発明によれば、上記の電極を、正極または負極の少なくとも一方の電極として有することを特徴とする電池が提供される。

【0018】また本発明によれば、上記の電極を、正極として有することを特徴とする電池が提供される。

【0019】また本発明によれば、上記の電極を、正極または負極の少なくとも一方の電極として有することを特徴とする二次電池が提供される。

【0020】また本発明によれば、上記の電極を、正極として有することを特徴とする二次電池が提供される。

【0021】また本発明によれば、上記の電極を、正極または負極の少なくとも一方の電極として有することを特徴とするリチウム二次電池が提供される。

【0022】また本発明によれば、上記の電極を、正極として有することを特徴とするリチウム二次電池が提供される。

【0023】本発明者らは、鋭意検討した結果、低質量の元素のみから構成されているにもかかわらず、今までに電極の活物質として利用されていなかった特定の有機化合物、すなわち特定のジアジンN、N'-ジオキサイド構造を有するオリゴマー又はポリマー化合物が電極の活物質として利用できることを見出した。本発明によれば、このような特定のジアジンN、N'-ジオキサイド構造を有するオリゴマー又はポリマー化合物を、電極に電極活物質として含有させることにより、軽量かつ容量密度が高く、充放電の際に安定に機能する電極を提供することができる。

【0024】また、上記ジアジンN、N'-ジオキサイド構造を有する化合物の共重合オリゴマー又は共重合ポリマーを活物質として電極に含有させることにより、充放電の際に安定に機能する電極を提供することが可能となる。さらにこの電極を用いて電池を構成することにより、さらに容量密度の高い電池を得ることができる。

【0025】また、上記電極を二次電池あるいはリチウム二次電池の電極として用いることにより、エネルギー密度が高い二次電池あるいはリチウム二次電池を提供することが可能となる。

【0026】

【発明の実施の形態】図1に本発明の電池の一実施形態の構成を示す。図1に示された電池は、正極5と負極3とを電解質を含むセパレータ4を介して対向するように重ね合わせた構成を有している。正極5は正極集電体6上に配置され、負極3は負極集電体1上に配置され、負極集電体1と正極集電体6との間には、両者の電氣的接触を防ぐ目的で、正極、負極およびセパレータの周囲を囲む枠状の、プラスチック樹脂等の絶縁性材料からなる絶縁パッキン2が配置される。なお、固体電解質やゲル電解質を用いる場合は、セパレータに代えてこれら電解質を電極間に介在させた形態にすることもできる。

【0027】本実施形態では、このような構成において、負極3もしくは正極5または両電極に用いられる活物質として、上記一般式(1)で示されるジアジンN、N'-ジオキサイド構造を側鎖に持つ構成単位を有するオリゴマー又はポリマー化合物（以下、適宜この化合物を「ジアジンN、N'-ジオキサイド構造を側鎖に有するオリゴマー又はポリマー化合物」という）を用いる。

【0028】本発明における電極の活物質とは、充電反応および放電反応等の電極反応に直接寄与する物質のことであり、電池システムの中心的役割を果たすものである。

【0029】また、本発明において必須の活物質として用いられるジアジンN、N'-ジオキサイド構造を側鎖に有するオリゴマー又はポリマー化合物とは、上記一般式(1)で表されるジアジンN、N'-ジオキサイド化合物の環に一つの結合手をもつ一価基が、少なくとも一つ含まれる構成単位を有するオリゴマー又はポリマー化合物をいう。

【0030】本発明の電池は、電池容量の点から、正極活物質として上記ジアジンN、N'-ジオキサイド構造を側鎖に有するオリゴマー又はポリマー化合物を含有する正極を有し、電解質カチオンとしてリチウムイオンを含有するリチウム二次電池であることが好ましい。

【0031】上記一般式(1)において、置換基R₁、R₂、R₃、R₄、R^a、R^b、R^c及びR^dのハロゲン原子としては、例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられ、一種単独または二種以上を組み合わせることで有することができる。

【0032】また置換または非置換のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシイソブチル基、1,2-ジヒドロキシエチル基、1,3-ジヒドロキシイソプロピル基、2,3-ジヒドロキシ-t-ブチル基、1,2,3-トリヒドロキシプロピル基、クロロメチル基、1-クロロエチル基、2-クロロエチル基、2-クロロイソブチル基、1,2-ジクロロエチル基、1,3-ジクロロイソプロピル基、2,3-ジクロロ-t-ブチル基、1,2,3-トリクロロプロピル基、ブロモメチル基、1-ブロモエチル基、2-ブロモエチル基、2-ブロモイソブチル基、1,2-ジブロモエチル基、1,3-ジブロモイソプロピル基、2,3-ジブromo-t-ブチル基、1,2,3-トリブromoプロピル基、ヨードメチル基、1-ヨードエチル基、2-ヨードエチル基、2-ヨードイソブチル基、1,2-ジヨードエチル基、1,3-ジヨードイソプロピル基、2,3-ジヨード-t-ブチル基、1,2,3-トリヨードプロピル基、アミノメチル基、1-アミノエチル基、2-アミノエチル基、2-アミノイソブチル基、1,2-ジアミノエチル基、1,3-ジアミノイソプロピル基、2,3-ジアミノ-t-ブチル基、1,2,3-トリアミノプロピル基、シアノメチル基、1-シアノエチル基、2-シアノエチル基、2-シアノイソブチル基、1,2-ジシアノエチル基、1,3-ジシアノイソプロピル基、2,3-ジシアノ-t-ブチル基、1,2,3-トリアミノプロピル基、ニトロメチル基、1-ニトロエチル基、2-ニトロエチル基、2-ニトロイソブチル基、1,2-ジニトロエチル基、1,3-ジニトロイソプロピル基、2,3-ジニト

ロート-ブチル基、1, 2, 3-トリニトロプロピル基等が挙げられ、一種単独または二種以上を組み合わせることができる。

【0033】また置換または非置換のアルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1, 3-ブタンジエニル基、1-メチルビニル基、スチリル基、2, 2-ジフェニルビニル基、1, 2-ジフェニルビニル基、1-メチルアリル基、1, 1-ジメチルアリル基、2-メチルアリル基、1-フェニルアリル基、2-フェニルアリル基、3-フェニルアリル基、3, 3-ジフェニルアリル基、1, 2-ジメチルアリル基、1-フェニル-1-ブテニル基、3-フェニル-1-ブテニル基等が挙げられ、一種単独または二種以上を組み合わせることができる。

【0034】また置換または非置換のシクロアルキル基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基等が挙げられ、一種単独または二種以上を組み合わせることができる。

【0035】また置換または非置換の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、9-フルオレニル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基、9-フェナントリル基、1-ナフタセニル基、2-ナフタセニル基、9-ナフタセニル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、4-ピレニル基、2-ビフェニルイル基、3-ビフェニルイル基、4-ビフェニルイル基、p-ターフェニル-4-イル基、p-ターフェニル-3-イル基、p-ターフェニル-2-イル基、m-ターフェニル-4-イル基、m-ターフェニル-3-イル基、m-ターフェニル-2-イル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、p-ト-ブチルフェニル基、p-(2-フェニルプロピル)フェニル基、3-メチル-2-ナフチル基、4-メチル-1-ナフチル基、4-メチル-1-アントリル基、4'-メチルビフェニルイル基、4"-ト-ブチル-p-ターフェニル-4-イル基、及びこれらの誘導体等が挙げられ、これらの一種単独または二種以上を組み合わせることができる。

【0036】また置換または非置換の芳香族複素環基としては、1-ピロリル基、2-ピロリル基、3-ピロリル基、ピラジニル基、2-ピリジニル基、3-ピリジニル基、4-ピリジニル基、1-インドリル基、2-インドリル基、3-インドリル基、4-インドリル基、5-インドリル基、6-インドリル基、7-インドリル基、1-イソインドリル基、2-イソインドリル基、3-イソインドリル基、4-イソインドリル基、5-イソインドリル基、6-イソインドリル基、7-イソインドリル

基、2-フリル基、3-フリル基、2-ベンゾフラニル基、3-ベンゾフラニル基、4-ベンゾフラニル基、5-ベンゾフラニル基、6-ベンゾフラニル基、7-ベンゾフラニル基、1-イソベンゾフラニル基、3-イソベンゾフラニル基、4-イソベンゾフラニル基、5-イソベンゾフラニル基、6-イソベンゾフラニル基、7-イソベンゾフラニル基、2-キノリル基、3-キノリル基、4-キノリル基、5-キノリル基、6-キノリル基、7-キノリル基、8-キノリル基、1-イソキノリル基、3-イソキノリル基、4-イソキノリル基、5-イソキノリル基、6-イソキノリル基、7-イソキノリル基、8-イソキノリル基、2-キノキサリニル基、5-キノキサリニル基、6-キノキサリニル基、1-カルバゾリル基、2-カルバゾリル基、3-カルバゾリル基、4-カルバゾリル基、9-カルバゾリル基、1-フェナンスリジニル基、2-フェナンスリジニル基、3-フェナンスリジニル基、4-フェナンスリジニル基、6-フェナンスリジニル基、7-フェナンスリジニル基、8-フェナンスリジニル基、9-フェナンスリジニル基、10-フェナンスリジニル基、1-アクリジニル基、2-アクリジニル基、3-アクリジニル基、4-アクリジニル基、9-アクリジニル基、1, 7-フェナンスロリン-2-イル基、1, 7-フェナンスロリン-3-イル基、1, 7-フェナンスロリン-4-イル基、1, 7-フェナンスロリン-5-イル基、1, 7-フェナンスロリン-6-イル基、1, 7-フェナンスロリン-8-イル基、1, 7-フェナンスロリン-9-イル基、1, 7-フェナンスロリン-10-イル基、1, 8-フェナンスロリン-2-イル基、1, 8-フェナンスロリン-3-イル基、1, 8-フェナンスロリン-4-イル基、1, 8-フェナンスロリン-5-イル基、1, 8-フェナンスロリン-6-イル基、1, 8-フェナンスロリン-7-イル基、1, 8-フェナンスロリン-9-イル基、1, 8-フェナンスロリン-10-イル基、1, 9-フェナンスロリン-2-イル基、1, 9-フェナンスロリン-3-イル基、1, 9-フェナンスロリン-4-イル基、1, 9-フェナンスロリン-5-イル基、1, 9-フェナンスロリン-6-イル基、1, 9-フェナンスロリン-7-イル基、1, 9-フェナンスロリン-8-イル基、1, 9-フェナンスロリン-10-イル基、1, 10-フェナンスロリン-2-イル基、1, 10-フェナンスロリン-3-イル基、1, 10-フェナンスロリン-4-イル基、1, 10-フェナンスロリン-5-イル基、2, 9-フェナンスロリン-1-イル基、2, 9-フェナンスロリン-3-イル基、2, 9-フェナンスロリン-4-イル基、2, 9-フェナンスロリン-5-イル基、2, 9-フェナンスロリン-6-イル基、2, 9-フェナンスロリン-7-イル基、2, 9-フェナンスロリン-8-イル基、2, 9-フェナンスロリン-10-イル基、2, 8-フェナンスロ

ン-1-イル基、2, 8-フェナンスロリン-3-イル基、2, 8-フェナンスロリン-4-イル基、2, 8-フェナンスロリン-5-イル基、2, 8-フェナンスロリン-6-イル基、2, 8-フェナンスロリン-7-イル基、2, 8-フェナンスロリン-9-イル基、2, 8-フェナンスロリン-10-イル基、2, 7-フェナンスロリン-1-イル基、2, 7-フェナンスロリン-3-イル基、2, 7-フェナンスロリン-4-イル基、2, 7-フェナンスロリン-5-イル基、2, 7-フェナンスロリン-6-イル基、2, 7-フェナンスロリン-8-イル基、2, 7-フェナンスロリン-9-イル基、2, 7-フェナンスロリン-10-イル基、1-フェナジニル基、2-フェナジニル基、1-フェノチアジニル基、2-フェノチアジニル基、3-フェノチアジニル基、4-フェノチアジニル基、10-フェノチアジニル基、1-フェノキサジニル基、2-フェノキサジニル基、3-フェノキサジニル基、4-フェノキサジニル基、10-フェノキサジニル基、2-オキサゾリル基、4-オキサゾリル基、5-オキサゾリル基、2-オキサジアゾリル基、5-オキサジアゾリル基、3-フラザニル基、2-チエニル基、3-チエニル基、2-メチルピロール-1-イル基、2-メチルピロール-3-イル基、2-メチルピロール-4-イル基、2-メチルピロール-5-イル基、3-メチルピロール-1-イル基、3-メチルピロール-2-イル基、3-メチルピロール-4-イル基、3-メチルピロール-5-イル基、2-t-ブチルピロール-4-イル基、3-(2-フェニルプロピル)ピロール-1-イル基、2-メチル-1-インドリル基、4-メチル-1-インドリル基、2-メチル-3-インドリル基、2-t-ブチル-1-インドリル基、4-t-ブチル-1-インドリル基、2-t-ブチル-3-インドリル基、4-t-ブチル-3-インドリル基、及びこれらの誘導体等が挙げられ、これらの一種単独または二種以上を組み合わせる有することができる。

【0037】また置換または非置換のアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、1-フェニルエチル基、2-フェニルエチル基、1-フェニルイソプロピル基、2-フェニルイソプロピル基、フェニル-t-ブチル基、 α -ナフチルメチル基、1- α -ナフチルエチル基、2- α -ナフチルエチル基、1- α -ナフチルイソプロピル基、2- α -ナフチルイソプロピル基、 β -ナフチルメチル基、1- β -ナフチルエチル基、2- β -ナフチルエチル基、1- β -ナフチルイソプロピル基、2- β -ナフチルイソプロピル基、1-ピロリルメチル基、2-(1-ピロリル)エチル基、p-メチルベンジル基、m-メチルベンジル基、o-メチルベンジル基、p-クロロベンジル基、m-クロロベンジル基、o-クロロベンジル基、p-ブロモベンジル基、m-ブロモベンジル基、o-ブロモベンジル基、p-ヨードベンジル基、m-

ヨードベンジル基、o-ヨードベンジル基、p-ヒドロキシベンジル基、m-ヒドロキシベンジル基、o-ヒドロキシベンジル基、p-アミノベンジル基、m-アミノベンジル基、o-アミノベンジル基、p-ニトロベンジル基、m-ニトロベンジル基、o-ニトロベンジル基、p-シアノベンジル基、m-シアノベンジル基、o-シアノベンジル基、1-ヒドロキシ-2-フェニルイソプロピル基、1-クロロ-2-フェニルイソプロピル基等が挙げられ、これらの一種単独または二種以上を組み合わせる有することができる。

【0038】また置換または非置換のアミノ基は、 $-N X^1 X^2$ で表される基であり、置換基 X^1 および X^2 は、それぞれ独立に、例えば、水素原子、上述の置換または非置換のアラルキル基、置換または非置換のアケニル基、置換または非置換のシクロアラルキル基、置換または非置換の芳香族炭化水素基、置換または非置換の芳香族複素環基、置換または非置換のアラルキル基等が挙げられ、これらの一種単独または二種以上を組み合わせる有することができる。

【0039】また置換または非置換のアルコキシ基および置換または非置換のアルコキシカルボニル基は、それぞれ $-O X^3$ および $-C(=O) X^4$ で表される基であり、置換基 X^3 および X^4 としてはそれぞれ、例えば、上述の置換または非置換のアラルキル基、置換または非置換のシクロアラルキル基、置換または非置換のアラルキル基等が挙げられ、これらの一種単独または二種以上を組み合わせる有することができる。

【0040】また置換または非置換のアリールオキシ基および置換または非置換のアリールオキシカルボニル基は、それぞれ $-O X^5$ および $-C(=O) X^6$ で表される基であり、置換基 X^5 および X^6 としてはそれぞれ、例えば、上述の置換または非置換の芳香族炭化水素基、置換または非置換の芳香族複素環基等が挙げられ、これらの一種単独または二種以上を組み合わせる有することができる。

【0041】また置換または非置換のアシル基および置換または非置換のアシルオキシ基は、それぞれ $-C(=O) X^7$ および $-O C(=O) X^8$ で表される基であり、置換基 X^7 および X^8 としてはそれぞれ、例えば、水素原子、上述の置換または非置換のアラルキル基、置換または非置換のアケニル基、置換または非置換のシクロアラルキル基、置換または非置換の芳香族炭化水素基、置換または非置換の芳香族複素環基、置換または非置換のアラルキル基等が挙げられ、これらの一種単独または二種以上を組み合わせる有することができる。

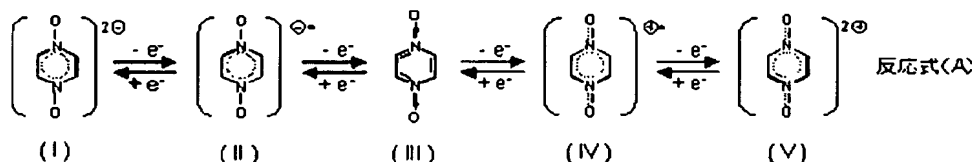
【0042】また環を形成する2価基の例としては、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ジフェニルメタン-2, 2'-ジイル基、ジフェニルエタン-3, 3'-ジイル基、ジフェニルプロパン-4, 4'-ジイル基、1, 3-ブタジエン-1, 4-ジ

イル基、及びこれらの誘導体等が挙げられる。

【0043】また上述の置換基は、その一個以上の原子が硫黄原子、ケイ素原子、リン原子、またはホウ素原子で置換されていてもよい。硫黄原子で置換された基としては、例えば、上述のヒドロキシル基、カルボキシル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、アシルオキシ基等の酸素含有基の酸素原子が硫黄原子で置き換えられた置換基を挙げることができる。その置換基の例としては、メルカプト基、ジチオカルボキシル基、ヒドロキシ（チオカルボニル）基、メルカプトカルボニル基、メチルチオ基、メトキシチオカルボニル基、メチルチオカルボニル基、メチルジチオカルボキシル基、フェニルチオ基、フェノキシチオカルボニル基、フェニルチオカルボニル基、フェニルジチオカルボニル基、メチルチオカルボニル基、フェニルチオカルボニル基、等が挙げられる。ケイ素原子で置換された基としては、例えば、上述のアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アラルキル基の炭素原子がケイ素原子で置き換えられた置換基を挙げることができる。その置換基の例としては、シリル基、メチルシリル基、シリルメチル基、エチルシリル基、（メチルシリル）メチル基、ジメチルシリル基、トリメチルシリル基、*t*-ブチルジメチルシリル基、

10

20



【0046】特に、上記反応式(A)の化合物(III)と化合物(IV)との間の一電子酸化還元反応、または化合物(III)と化合物(II)との間の一電子酸化還元反応、または化合物(II)と化合物(IV)との間の二電子酸化還元反応を利用することが望ましい。本発明における前記ジアジンN, N'-ジオキサイド構造を側鎖に有するオリゴマー又はポリマー化合物は、側鎖にジアジンN, N'-ジオキサイド構造を有するモノマーだけから重合したホモポリマーであっても、また他のモノマーとの共重合体であってもよい。

【0047】また、本発明における上記ジアジンN, N'-ジオキサイド構造を側鎖に有するオリゴマー又はポリマー化合物は、この化合物の電解液への溶解による容量の低下を防ぐため、電解液に対する溶解性ができるだけ低いことが好ましく、すなわち難溶性あるいは不溶性であることが好ましい。この化合物の電解液への溶解度としては、例えばプロピレンカーボネートなどの電解液用溶媒100グラムに対して1グラム以下、より好ましくは0.5グラム以下であり、更に好ましくは0.1グラム以下である。

【0048】ジアジンN, N'-ジオキサイド構造を側鎖に有するオリゴマー又はポリマー化合物の分子量につ

いては、電解液への溶解性等の点からは高分子量であることが好ましいが、製造時の反応溶媒への溶解性の点から、一般式(1)に示すジアジン骨格としては、 $n + m + n' + m' \leq 20$ であることが好ましく、 $n + m + n' + m' \leq 10$ であることがより好ましく、またオリゴマーまたはポリマーとしては、GPCによる重量平均分子量（標準試料：ポリスチレン）として20万以下が好ましく、10万以下がより好ましい。

【0049】本発明における前記ジアジンN, N'-ジオキサイド構造を側鎖に有するオリゴマー又はポリマー化合物は、対応するジアジン誘導体により置換されたオレフィンを例えばラジカル重合させることによりオリゴマー化又はポリマー化し、これを過酸化物質あるいは過酸を用いて酸化するなどの既知の合成法により製造することができる。例えば、ポリ(2-ビニルピラジンN, N'-ジオキサイド)合成法については、イラニアン・ジャーナル・オブ・サイエンス・アンド・テクノロジー、1987年、第11巻、第1号、第27~34頁(Iranian Journal of Science & Technology, P.27-34, Vol.11, No.1, 1987)に記載されている。

【0050】本発明における上記ジアジンN, N'-ジオキサイド構造を側鎖に有するオリゴマー又はポリマー

50

ル基、トリイソプロピルシリル基、等が挙げられる。リン原子で置換された基としては、例えば、上述のアミノ基の窒素原子がリン原子で置き換えられた置換基が挙げられる。その置換基の例としては、ホスフィノ基、トリメチルホスフィノ基、トリフェニルホスフィノ基、等が挙げられる。ホウ素原子で置換された基としては、例えば、上述のアミノ基の窒素原子がリン原子で置き換えられた置換基が挙げられる。その置換基の例としては、ジメチルボリル基、ジフェニルボリル基、等が挙げられる。

【0044】本発明におけるジアジンN, N'-ジオキサイド構造を側鎖に有するオリゴマー又はポリマー化合物は、電極内で電極活物質として機能し、電極反応の放電反応において、又は放電反応および充電反応において、反応出発物、生成物または中間生成物として電極中に含有される。このジアジンN, N'-ジオキサイド構造を側鎖に有するオリゴマー又はポリマー化合物中のジアジンN, N'-ジオキサイド環は、電極反応として下記反応式(A)で示される酸化還元反応を起こすものと考えられる。なお、反応式(A)はジアジンN, N'-ジオキサイド環部分のみを示す。

【0045】

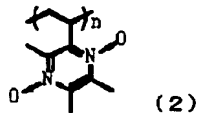
【化3】

化合物は、前述のように電解液への溶解性が低い方が好ましいが、分子量が高すぎると、ジアジン環が酸化されにくくなったり、精製が困難になり容量の低下を招く虞があるため、前記分子量の範囲にあることが望ましい。

【0051】本発明におけるジアジンN, N'-ジオキサイド構造を側鎖に有するオリゴマー又はポリマー化合物の具体例として、以下の化学式(2)～(8)で表される化合物が挙げられるが、本発明はその要旨を越えない限りこれらに限定されるものではない。

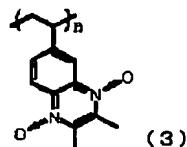
【0052】

【化4】



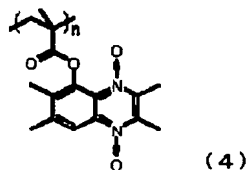
【0053】

【化5】



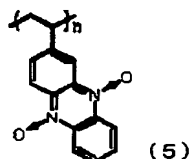
【0054】

【化6】



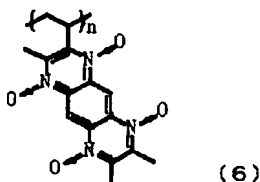
【0055】

【化7】



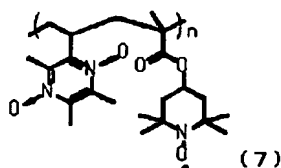
【0056】

【化8】



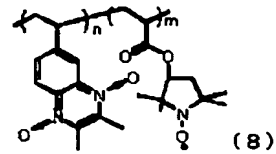
【0057】

【化9】



【0058】

【化10】



【0059】次に、その他の活物質材料について説明する。

【0060】前記ジアジンN, N'-ジオキサイド構造を側鎖に有するオリゴマー又はポリマー化合物を正極および負極の両方あるいはいずれか一方の電極の活物質として含有する本発明の電池においては、前記ジアジンN, N'-ジオキサイド構造を側鎖に有するオリゴマー又はポリマー化合物が、金属酸化物系の活物質に比べて質量密度が小さいため、容量密度に優れているという特徴があり、特に正極の活物質として用いることが好ましい。このような本発明の電池において、前記ジアジンN, N'-ジオキサイド構造を側鎖に有するオリゴマー又はポリマー化合物を一方の電極の活物質として用いる場合、他方の電極に用いる活物質としては、以下に挙げる従来公知の材料を用いることができる。また、従来公知の活物質材料は、ジアジンN, N'-ジオキサイド構造を側鎖に有するオリゴマー又はポリマー化合物と混合し複合活物質として、両極またはいずれか一方の電極に用いてもよい。

【0061】負極の活物質としてジアジンN, N'-ジオキサイド構造を側鎖に有するオリゴマー又はポリマー化合物を用いる場合には、正極の活物質として、金属酸化物粒子、ジスルフィド化合物、導電性高分子等を用いることができる。金属酸化物としては、 LiMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 < x < 2$)等のマンガン酸リチウムもしくはスピネル構造を有するマンガン酸リチウム、 MnO_2 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($0 < x < 2$)等が挙げられ、ジスルフィド化合物としては、ジチオグリコール、2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール、S-トリアジン-2,4,6-トリチオール等が挙げられ、導電性高分子としては、ポリアセチレン、ポリフェニレン、ポリアニリン、ポリピロール等が挙げられる。これらの正極活物質は一種単独または二種以上を組み合わせ使用することもできる。さらに、このような従来公知の活物質と前記ジアジンN, N'-ジオキサイド構造を側鎖に有するオリゴマー又はポリマー化合物とを混合して複合活物質として用いてもよい。

【0062】一方、正極活物質として前記ジアジンN, N'-ジオキサイド構造を側鎖に有するオリゴマー又はポリマー化合物を用いる場合は、負極の活物質として、グラファイト、非晶質カーボン、リチウム金属、リチウム合金、リチウムイオン吸蔵炭素、導電性高分子等が挙げられ、これらの一種単独または二種以上を組み合わせ

て用いることができる。

【0063】なお、活物質の形状は特に限定されるものではなく、例えば、リチウム金属やリチウム合金では薄膜状のもの以外に、バルク状のもの、粉末を固めたもの、繊維状のもの、フレーク状のもの等を使用することができる。

【0064】また本発明では、前記ジアジンN、N'-ジオキサイド構造を側鎖に有するオリゴマー又はポリマー化合物を含む電極を形成する際に、インピーダンスを低下させる目的で、導電補助材やイオン伝導補助材を混合させてもよい。導電補助材としては、グラファイト、カーボンブラック、アセチレンブラック等の炭素質微粒子、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリアセン等の導電性高分子が挙げられる。また、イオン伝導補助材としては、ゲル電解質、固体電解質が挙げられる。

【0065】また本発明では、電極の各構成材料間の結びつきを強めるために、電極材料に結着剤を混合してもよい。このような結着剤としては、ポリフッ化ビニリデン、ビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフルオライド-テトラフルオロエチレン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合ゴム、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリイミド等の樹脂バインダーが挙げられる。

【0066】また本発明では、電極反応をより円滑に行うために酸化還元反応を促進させる触媒を電極材料に混合してもよい。このような触媒としては、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリアセン等の導電性高分子、ピリジン誘導体、ピロリドン誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、アクリジン誘導体等の塩基性化合物、ならびに金属イオン錯体等が挙げられる。

【0067】また本発明では、負極集電体1および正極集電体6として、ニッケル、アルミニウム、銅、金、銀、アルミニウム合金、ステンレス等の金属箔や金属平板、メッシュ状電極、炭素電極等を用いることができる。また、このような集電体に触媒効果を持たせたり、活物質と集電体とを化学結合させてもよい。また、負極集電体1と正極集電体6との電氣的接触を防ぐ目的で、両者の間にプラスチック樹脂等からなる絶縁パッキン2を配置してもよい。

【0068】正極5と負極3との接触を防ぐために用いられるセパレータとしては、多孔質フィルムや不織布を用いることができる。

【0069】次に電解質について説明する。

【0070】本発明において電解質は、電極間の荷電担体輸送を担うものであり、一般的に室温で $10^{-5} \sim 10^{-1} \text{ S/cm}$ のイオン伝導性を有していることが望ましい。本発明における電解質は、例えば、電解質塩を溶媒に溶解した電解液を利用することができる。

【0071】このような電解質塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3\text{C}$ 等の従来公知の材料を用いることができる。

【0072】電解質塩の溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、ジオキサラン、スルホラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等の有機溶媒を用いることができる。なお、本発明では、これらの溶媒を一種単独または二種以上の混合溶剤として用いることもできる。

【0073】また本発明では、高分子電解質を用いることもできる。高分子化合物に電解液を含ませたゲル状の状態で使用してもよく、また、高分子化合物自体を固体電界質としてそのまま用いてもよい。

【0074】このような高分子化合物としては、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-エチレン共重合体、フッ化ビニリデン-モノフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-トリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン三元共重合体等のフッ化ビニリデン系高分子化合物；アクリロニトリル-メチルメタクリレート共重合体、アクリロニトリル-エチルメタクリレート共重合体、アクリロニトリル-メチルアクリレート共重合体、アクリロニトリル-エチルアクリレート共重合体、アクリロニトリル-メタクリル酸共重合体、アクリロニトリル-アクリル酸共重合体、アクリロニトリル-ビニルアセテート共重合体等のアクリルニトリル系高分子化合物；ポリエチレンオキサイド、エチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体、ならびにこれらのアクリレートエステルおよびメタクリレートエステル等が挙げられ、一種単独または二種以上を組み合わせ用いることができる。

【0075】また、本発明では、無機固体電解質を用いることもできる。無機固体電解質としては、 CaF_2 、 AgI 、 LiF 、βアルミナ、ガラス素材等が挙げられる。

【0076】本発明の電池の電解質として、イオン導伝性の高さを考慮した場合には電解液およびゲル電解質が好ましく、特に電解液が好ましい。電解液への溶解性の低いジアジンN、N'-ジオキサイド構造を側鎖に有するオリゴマー又はポリマー化合物を活物質として用いる場合には電解質として電解液を用いることが好ましい。一方、電解液への溶解性が比較的高いジアジンN、N'-ジオキサイド構造を側鎖に有するオリゴマー又はポリ

マー化合物を活物質として用いる場合には、ジアジン N, N'-ジオキサイド構造を側鎖に有するオリゴマー又はポリマー化合物の電解質への溶解を起こしにくい固体電解質を用いてもよい。

【0077】本発明の電池の形状および外観については特に限定されるものではなく、従来公知のものを採用することができる。すなわち、このような本発明の電池の形状としては、例えば、電極積層体または巻回体を、金属ケース、樹脂ケース、もしくはアルミニウム箔などの金属箔と合成樹脂フィルムとからなるラミネートフィルム等によって封止したものが挙げられる。また、電池の外観としては、円筒型、角型、コイン型、シート型等が挙げられる。

【0078】本発明では、正極および負極の積層形態についても特に限定されるものではなく、任意の積層方法により形成することができ、例えば、多層積層体、集電体の両面に積層したものを組み合わせた形態、さらにこれらを巻回した形態とすることができる。

【0079】本発明では、電極および電池の製造方法について特に限定されず、従来公知の方法を採用することができる。

【0080】電極の製造方法としては、例えば、電極の構成材料に溶剤を加えスラリー状にして電極集電体に塗布する方法、電極の構成材料にバインダ樹脂を加えて圧力をかけて固める方法、電極の構成材料に熱をかけて焼き固める方法などが挙げられる。

【0081】電池の製造方法としては、作製した電極をセパレータを介して対極と積層し、あるいはさらにこれを巻回し、得られたものを外装体で包み、電解液を注入して封止する方法等が挙げられる。

【0082】なお、本発明の電池の製造時において、前記ジアジン N, N'-ジオキサイド構造を側鎖に有するオリゴマー又はポリマー化合物をそのまま用いてもよいし、電極反応によってジアジン N, N'-ジオキサイド構造に変換され得る化合物、つまりジアジン N, N'-ジオキサイド構造のジアジン N, N'-ジオキサイド環が反応式 (A) に示す形態 (I)、(II)、(IV) または (V) をとっている構造を側鎖に有するオリゴマー又はポリマー化合物を用いてもよい。

【0083】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例により制限されるものではない。

【0084】(実施例 1) 化学式 (2) で示されるジアジン N, N'-ジオキサイド構造を側鎖に有するポリマー化合物 (重量平均分子量 5×10^4) 25mg と、グラファイト粉末 200mg、ポリテトラフルオロエチレン樹脂バインダ 25mg を測り採り、メノウ乳鉢で混合した。10 分ほど乾式混合して得られた混合体を、圧力を掛けてローラー延伸して、厚さ $215 \mu\text{m}$ の薄型電極

板を得た。この薄型電極板を、真空中 80°C で一晚乾燥した後、直径 12mm の円形に打ち抜いて電極成形体を得た。

【0085】次に、得られた電極成形体を電解液に浸して、電極成形体中の空隙に電解液を染み込ませた。電解液としては、 1mol/l の LiPF₆ 電解質塩を含むエチレンカーボネート/ジエチルカーボネート混合溶液 (混合比 3:7 (体積比)) を用いた。電解液を含浸させた電極成形体を正極として正極集電体 (アルミニウム箔) 上に配置し、その上に同じく電解液を含浸させた多孔質フィルムセパレータを積層した。さらに負極としてリチウム金属板を積層し、棒状の絶縁パッキンを設置した後に負極集電体 (銅箔) を重ね合わせた。得られた積層体に、かしめ機により圧力を加え、密閉型のコイン型電池を得た。

【0086】以上のように作製した電池に対して、化学式 (2) で示されるジアジン N, N'-ジオキサイド構造を側鎖に有するポリマー化合物を含む電極を形成したアルミニウム箔を正極、リチウムを張り合わせた銅箔を負極として、0.1mA の定電流で充電を行い、電圧が 4.5V まで上昇した直後に放電を行った。放電電流は、充電時と同じく 0.1mA とした。その結果、4.0V 付近に電圧平坦部が認められ、電池として動作していることが確認された。活物質あたりの容量を計算したところ、 118mAh/g であった。

【0087】さらに、ここで得られた電池を、繰り返し充放電した場合における電圧の変化を測定したところ、10 サイクルにわたり繰り返し充放電を行った場合でも、4.0V 付近に電圧平坦部が認められ、この電池は二次電池としても動作していることが確認された。

【0088】(比較例 1) 実施例 1 において用いた化学式 (2) で示されるジアジン N, N'-ジオキサイド構造を側鎖に有するポリマー化合物の代わりにグラファイト粉末を 25mg 用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で電極を作製し、実施例 1 と同様の電解質、セパレータ、正極集電体、負極集電体を用いて電池を作製した。

【0089】以上のように作製した電池に対して、実施例 1 と同様にして放電を行った。その結果、電圧は急速に低下し、電池として十分に動作しなかった。

【0090】また、この電池に対して、0.1mA の定電流を流して充電を試みたところ、電圧は瞬間的に上昇して 4.5V を超えたが、これをさらに放電したところ、電圧曲線に平坦部は認められず、この電池は二次電池として動作しないことが確認された。

【0091】(比較例 2) 実施例 1 において正極に用いた化学式 (2) で示されるジアジン N, N'-ジオキサイド構造を側鎖に有するポリマー化合物の代わりに LiCoO₂ を 25mg 用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で電極を作製し、実施例 1 と同様の電解質、セパレータ、正極集電体、負極集電体を用いて電池を作製した。

【0092】以上のように作製した電池に対して、実施例 1 と同様の方法で充放電を行い、活物質あたりの容量を計算したところ、 96mAh/g であった。

【0093】（実施例 2）実施例 1 において用いた化学式 (2) で示されるジアジン N, N'-ジオキサイド構造を側鎖に有するポリマー化合物の代わりに、化学式 (3) で表されるジアジン N, N'-ジオキサイド構造を側鎖に有するポリマー化合物（重量平均分子量 4×10^4 ）を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で電極およびその電極を用いた電池を作製した。

【0094】得られた電池に対して、実施例 1 と同様にして充放電を行った。その結果、 3.8V 付近に電圧平坦部が認められ、電池として動作していることが確認された。

【0095】さらに、実施例 1 と同様の方法で繰り返し充放電に伴う電圧の変化を測定したところ、10 サイクルにわたり繰り返し充放電が可能であり、この電池が二次電池として動作していることが確認された。活物質あたりの容量を計算したところ、 103mAh/g であった。

【0096】（実施例 3～4）実施例 1 において用いた化学式 (2) で示されるジアジン N, N'-ジオキサイド構造を側鎖に有するポリマー化合物の代わりに、実施例 3 では化学式 (5) で表されるジアジン N, N'-ジオキサイド構造を側鎖に有するポリマー化合物（重量平均分子量 4.5×10^4 ）、実施例 4 では化学式 (7) で表されるジアジン N, N'-ジオキサイド構造を側鎖に有するポリマー化合物（重量平均分子量 5×10^4 ）をそれぞれ用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で電極

およびその電極を用いた電池を作製した。

【0097】得られた電池に対して、実施例 1 と同様にして充放電を行った。その結果、いずれの実施例の電池においても電圧平坦部が認められ、電池として動作していることが確認された。

【0098】さらに、実施例 1 と同様の方法で繰り返し充放電に伴う電圧の変化を測定したところ、いずれの実施例の電池においても、10 サイクルにわたり繰り返し充放電が可能であり、これらの電池が二次電池としても動作することが確認された。

【0099】

【発明の効果】本発明によれば、少なくとも正極、負極および電解質を構成要素とする電池において、当該正極および負極またはいずれか一方の電極の活物質として、特定のジアジン N, N'-ジオキサイド構造を側鎖に有するオリゴマー又はポリマー化合物を含有することにより、容量密度が高く、かつ充放電の安定性に優れた電池を得ることができる。

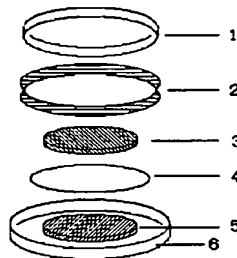
【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の電池の構成の一例を示す説明図である。

【符号の説明】

- 1 負極集電体
- 2 絶縁パッキン
- 3 負極
- 4 セパレータ
- 5 正極
- 6 正極集電体

【図 1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷

6/16

10/40

識別記号

F I

6/16

10/40

ターマコード (参考)

Z

Z

- (72)発明者 中原 謙太郎
東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株
式会社内
- (72)発明者 入山 次郎
東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株
式会社内
- (72)発明者 岩佐 繁之
東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株
式会社内
- (72)発明者 佐藤 正春
東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株
式会社内

Fターム(参考) 4J100 AL08P AL08Q AQ19P BC65
BC73 BC74 CA01 CA04 JA43
5H024 AA09 AA12 BB07 FF11
5H029 AJ03 AK15 AL12 AM02 AM03
AM05 AM07 AM12 AM16 CJ08
HJ02
5H050 AA08 BA16 BA17 CA19 CA20
CA25 CB12 GA10 HA02